Nicht für den Austausch

Physik.

Untersuchungen an Selenphotoelementen.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
bei der Hohen Philosophischen Fakultät der
Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt von

Rudolf Pelz
aus Schweidnitz.

Diplomausstellung: 23. August 1937.

Referent: Prof. Dr. Bergmann.
Korreferent: Prof. Dr. Schaefer.
Examen rigorosum: 4. November 1936.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderdruck aus
„Zeitschrift für technische Physik".
Achtzehnter Jahrgang. Nr. 7. 1937.
Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Untersuchungen an Selenphotoelementen

Von Ludwig Bergmann und Rudolf Pelz, Breslau

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Breslau)

Mit 27 Abbildungen im Text

Inhalt: Einleitung. — 1. Beschreibung der Photoelemente. 2. Die Alterung der Photoelemente. 3. Die Temperaturabhängigkeit der Selenphotoelemente. 4. Der Photoeffekt bei veränderter Lichtdichte. 5. Die Trägheit der Selenphotoelemente. — Zusammenfassung.

Einleitung

In den letzten Jahren sind mehrfach an Selenphotoelementen Ermüdungs- und Alterungserscheinungen beobachtet worden, die eine Anwendung dieser Photoelemente für wissenschaftliche und exakte Messungen in Frage stellen. So haben Grundmann und Kassner[1]) Untersuchungen angestellt im Hinblick auf die Verwendung der Selenphotoelemente zu meteorologischen Strahlungsmessungen. Sie fanden, daß jede Zelle während einer erstmaligen, gleichbleibenden Dauerbelichtung von mehreren Tagen einen Alterungsprozeß in Form eines diskontinuierlichen Stromabfalles durchläuft. Ferner tritt bei Verminderung der Beleuchtungsstärke eine partielle, bei längerer Verdunkelung der Zelle eine völlige Regeneration ein. Bergmann[2]) und Sewig[3]) zeigen im Anschluß an jene Untersuchungen, daß die Photoelemente bis zu gewissen Beleuchtungsstärken konstante und reproduzierbare Photoströme liefern, wenn man sie nur vor Überlastung etwa durch vorgeschaltete Graufilter oder geeignete Blendensysteme (Aperturblenden) schützt. König[4]) gibt ebenfalls Bedingungen an, unter denen Selenphotoelemente für genaue Messungen gut anwendbar sind. Die erreichbare Genauigkeit beträgt nach seinen Ausführungen 1 v. T. in günstigen und bis 1 v. H. in ungünstigen Fällen.

Eine weitere für die praktische Anwendung der Selenphotoelemente wichtige Frage ist die Temperaturabhängigkeit dieses Photoeffektes. Für ältere Selensperrschichtzellen liegen hier Untersuchungen von Lange[5]) vor, ferner hat Mittmann[6]) für ein älteres Selenphotoelement der SAF diesbezügliche Messungen angestellt. Es fehlen aber bisher systematische Messungen an den z. Z. serienmäßig von der SAF, Nürnberg, in verschiedener Ausführung hergestellten Selenphotoelementen[7]). Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit war daher an einer größeren Zahl von Selenphotoelementen den Vorgang der Alterung bei kontinuierlicher Beleuchtung sowie die Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes zu untersuchen.

Im Anschluß hieran sollten einige weitere Erscheinungen studiert werden, auf die bisher nur gelegentlich von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde. So fanden Auwers und Kerschbaum[8]) bei Messungen an Kupferoxydul-Hinterwandzellen, daß sich der Photostrom ändert, wenn bei konstant gehaltener Lichtmenge die Lichtdichte verändert wurde. Zu demselben Ergebnis kommen Hamaker und Beezhold[9]) an Selensperrschichtzellen. Hamaker und Beezhold stellten ferner fest, daß Selensperrschichtzellen bei kleinen Beleuchtungsstärken Trägheitserscheinungen

[1]) W. Grundmann u. L. Kassner, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 16.
[2]) L. Bergmann, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 450.
[3]) R. Sewig, Phys. Zeitschr. **35** (1934), 546.
[4]) H. König, Helv. phys. Acta **8** (1935), 505.
[5]) B. Lange, Phys. Zeitschr. **32** (1930), 850.
[6]) A. Mittmann, Zeitschr. f. Phys. **88** (1934), 366.
[7]) Nach Abschluß des ersten Teils der vorliegenden Arbeit erschien die Monographie von B. Lange: Die Photoelemente und ihre technischen Anwendungen; 1. Teil: Entwicklung und physikalische Eigenschaften, Verlag J. A. Barth, Leipzig, in der sich eine Reihe weiterer z. T. bisher noch nicht veröffentlichter diesbezüglicher Untersuchungen befinden.
[8]) O. v. Auwers u. H. Kerschbaum, Ann. d. Phys. (5) **7** (1930), 129.
[9]) H. C. Hamaker u. W. F. Beezhold, Physica **1** (1934), 119.

zeigen, die bei höheren Beleuchtungsstärken bisher noch nicht beobachtet wurden. Bei plötzlich einsetzender Belichtung braucht der Photostrom oft mehrere Sekunden, bis er den der Beleuchtung entsprechenden Endwert erreicht. Auch Thiel und Logemann[10]) haben bei der Benutzung von Selenphotoelementen zu photometrischen Zwecken ähnliche Trägheitseffekte festgestellt.

1. Beschreibung der Photoelemente

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden an Selenphotoelementen vorgenommen, die von der SAF, Nürnberg, uns freundlicherweise zur Verfügung gestellt wurden. Es handelt sich dabei um die beiden im SAF-Prospekt als *C*- bzw. *D*-Type bezeichneten Ausführungsformen. Die *C*-Type besitzt den höheren Eigenwiderstand — sie wird daher im folgenden als *H*-Type bezeichnet — und ist etwas empfindlicher als die *D*-Type, die einen kleineren Eigenwiderstand hat und im folgenden als *K*-Type bezeichnet wird. Im allgemeinen ist die *K*-Form, die durch eine etwas andere Formierung des Selens gewonnen wird, beständiger und verträgt auch etwas höhere Belastung. Von jedem Zellentyp standen uns 8 Zellen und zwar je 4 mit 45 mm und je 4 mit 25 mm Durchmesser zur Verfügung. Die großen Zellen sind im folgenden mit H_a bis H_d und K_e bis K_i, die kleineren mit H_1 bis H_4 und K_5 bis K_8 bezeichnet.

Die einzelnen Photoelemente bestehen aus einer runden eisernen Grundplatte von 1 mm Dicke, auf der eine Selenschicht von etwa 0,1 mm Stärke aufgeschmolzen ist. Das Selen ist durch geeignete Temperaturbehandlung in die lichtempfindliche Form übergeführt. Auf die Selenoberfläche ist eine dünne lichtdurchlässige Platinhaut durch Kathodenzerstäubung aufgebracht. Zur Stromabnahme dient auf der Vorderseite ein längs des Randes aufgespritzter Bleiring, während die Eisenplatte den anderen Anschluß darstellt. Zwischen dem Selen und der aufgestäubten Platinhaut besteht eine unipolare Sperrschicht, die Elektronen unter der Einwirkung einer äußeren elektrometrischen Kraft nur in der Richtung Platin—Selen durchläßt, während sie in der umgekehrten Richtung einen sehr hohen Widerstand darstellt, den wir im folgenden als Sperrwiderstand bezeichnen im Gegensatz zum Flußwiderstand für die Elektronenbewegung in Richtung Platin—Selen.

2. Die Alterung der Photoelemente

Zur Alterung der Photoelemente wurde folgende in Abb. 1 schematisch dargestellte Versuchsanordnung benutzt. Auf der Innenseite der Rückwand eines Holzkastens von etwa 60 cm Kantenlänge waren die oben erwähnten 16 Photoelemente auf einer Messingplatte *M* aufmontiert. Die Messingplatte bildete die gemeinsame Stromzuführung zur Rückseite sämtlicher Photoelemente, deren Vorderelektroden über Neusilberfedern isoliert zu einer Reihe von Steckbuchsen auf der

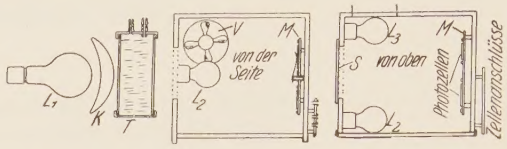


Abb. 1. Versuchsanordnung zur Untersuchung der Alterung der Photoelemente

Außenseite des Kastens geführt waren, so daß die Photozellen einzeln an die Meßinstrumente für EMK und Strom angeschlossen werden konnten. Die Beleuchtung der Photoelemente geschah mittels einer Projektionsglühlampe L_1 geeigneter Intensität über einen Kondensor *K*. Zur Abhaltung der Wärmestrahlung war zwischen Kasten und Lampe eine von fließendem Wasser durchströmte Kühlküvette *T* eingebaut und in die Seitenwand des Kastens ein Ventilator *V* eingesetzt; hierdurch wurde erreicht, daß die Temperatur im Kasten auf etwa 23° während der ganzen Alterungszeit von rund 500 Std. blieb.

Wegen der Spannungsschwankungen des Lichtnetzes, an das die Glühlampe L_1 angeschlossen war, wurden die täglichen Kontrollmessungen der Zellen, die bei verschiedenen stets genau gleichen Lichtstärken erfolgen mußten, mittels zweier besonderer Meßlampen L_2 und L_3 vorgenommen, die im Kasten eingebaut waren und aus einer Akkumulatorenbatterie von 120 Volt gespeist wurden.

Zur genauen Konstanthaltung der Helligkeit dieser Meßlampen wurde eine von Sewig[11]) angegebene Methode benutzt; das Schaltbild ist in

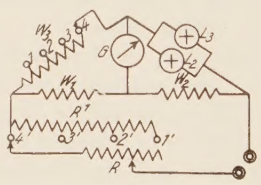


Abb. 2. Brückenschaltung nach Sewig zur Konstanthaltung der Helligkeit der Meßlampen

Abb. 2 wiedergegeben. Die beiden Glühlampen L_2 und L_3 liegen in Parallelschaltung in einem Zweig einer Wheatstoneschen Brückenanordnung. Bei festen Widerständen W_1, W_2 und W_3 wird das Meßinstrument in der Brücke nur bei einer bestimmten Stromstärke durch die Meßlampen, d. h. bei einer ganz bestimmten Glühlampenbelastung

[10]) A. Thiel u. Logemann, Marburger Sitzungsber. **69** (1934), 96.

[11]) R. Sewig, Zeitschr. f. techn. Phys. **15** (1934), 384.

stromlos sein. Dieser Zustand läßt sich mit sehr großer Genauigkeit mittels des Regulierwiderstandes R, der in der Zuleitung zur Brückenanordnung liegt, einstellen. Da die Meßlampen bei vier verschiedenen Beleuchtungsstärken — 110, 280, 680 und 1240 Lux — konstant gehalten werden sollten, war der Widerstand W_3 in 4 Stufen unterteilt und ebenso konnte der Vorschaltwiderstand R' in 4 Stufen eingeschaltet werden. Die Umschaltung von einer Beleuchtungsstärke zur andern geschah praktisch durch Umstecken eines Doppelsteckers auf die Kontaktbuchsen 1 u. 1′, 2 u. 2′, 3 u. 3′ oder 4 u. 4′.

Die täglichen Kontrollmessungen der Photoelemente während der Alterung geschahen stets so, daß zuerst bei jeder Zelle die EMK und dann der Kurzschluß-Photostrom gemessen wurde. Die Messungen wurden dabei so rasch wie möglich ausgeführt, um eine Regeneration der Zellen zu verhüten; denn während dieser Messung mußte selbstverständlich das Alterungslicht durch Verschließen der Kastenöffnung durch einen Klappschirm S abgeblendet werden. Die Reihenfolge, in der die Zellen täglich durchgemessen wurden, war stets dieselbe. Während der eigentlichen Alterung wären sämtliche Zellen kurzgeschlossen, so daß während der ganzen Alterungszeit die Zellen mit dem der jeweiligen Belichtung entsprechenden Photostrom belastet waren.

Zur Bestimmung der EMK diente ein Kompensationsapparat nach Raps. Die Meßgenauigkeit betrug 10^{-3} Volt. Der Kurzschlußstrom wurde mittels eines Spiegelgalvanometers gemessen, mit 5 bzw. 0,5 Ohm Nebenschluß. Seine Empfindlichkeit betrug dabei $2{,}16 \cdot 10^{-6}$ bzw. $2{,}36 \cdot 10^{-7}$ Amp./Skt.

Über die Dauer der Alterung und die dabei benutzten Beleuchtungsstärken gibt die folgende Tab. 1 einen Überblick:

Tabelle 1

Dauer der Beleuchtung in Stunden	40	76	70	96	72	190
Beleuchtungsstärke in Lux	450	500	900	2000	3000	4500

Da eine höhere Beleuchtungsstärke mit der beschriebenen Versuchsanordnung nicht erreicht werden konnte, wurde nach insgesamt 544 Std. die Versuchsreihe abgebrochen.

Die Ergebnisse sind in der Tab. 2 und in den Abb. 3 und 4 zusammengestellt. Die Tabelle enthält die durch die gesamte Alterung bedingten prozentualen Änderungen von Photo-EMK und Photostrom für die untersuchten Photoelemente außer Zelle H_2, die während der Messungen infolge eines Zellenfehlers ausfiel.

Die Messungen ergeben eine allmähliche Zunahme der Photo-EMK und des Photostromes

Tabelle 2

Zelle	Prozentuale Änderung von Photo-EMK bei Lux 110	280	680	1240	Photostrom	Zelle	Photo-EMK bei Lux 110	280	680	1240	Photostrom
H_a	18,5	17	16,4	15	0	K_e	9,5	8,4	5,5	4	2
H_b	8,5	9	6,9	6,4	1,6	K_f	7,2	6,6	6	4,6	3,8
H_c	14	11	9	7,7	0,4	K_g	4,7	5,4	6,7	5,8	3
H_d	6	5	6	5,7	1	K_h	12	9,6	7,1	5,7	3,4
H_1	7,5	9,4	9,4	6,7	3,8	K_5	6,1	5,3	4,2	3,6	2,3
H_2	—	—	—	—	—	K_8	8	6	4,6	3,9	3,8
H_3	27	16	15	14	3,2	K_7	11,5	7,5	7,2	5,6	3,9
H_4	14,3	14	16	14	2	K_8	12	11	6,6	5	2

durch die dauernde Belichtung der Zellen. Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, ist die Änderung des Kurzschlußstromes bei den großen H-Zellen sehr

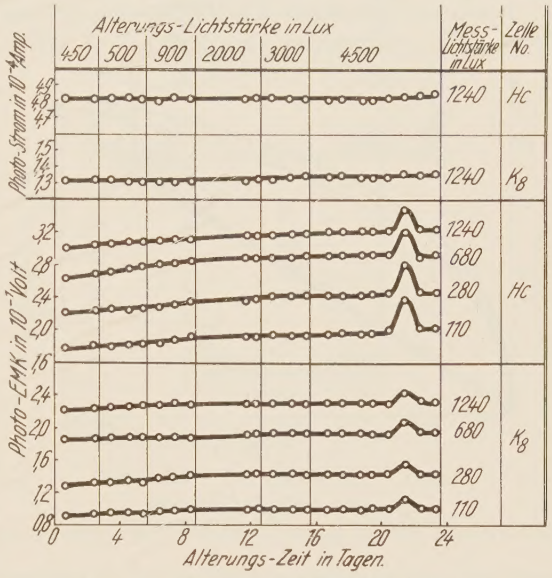


Abb. 3. Verlauf von Kurzschluß-Photostrom und Photo-EMK während der Alterung

gering, maximal 1,6 v. H. Diese vier Zellen bilden eine Ausnahme, denn bei allen anderen Photoelementen, den kleinen H- und K-Typen sowie den großen K-Zellen, beträgt die Photostromzunahme 2 bis 3,9 v. H.

Der Kurzschlußstrom ist im allgemeinen bei den Sperrschichtzellen proportional der Belichtung, wenn man von sehr hohen Beleuchtungsstärken absieht. Auch bei den hier benutzten Photoelementen wurde diese lineare Abhängigkeit durch besondere Messungen kontrolliert und stets als gültig gefunden. Auch während der ganzen Alterung blieb dieser lineare Zusammenhang zwischen Kurzschluß-Photostrom und Beleuchtungsstärke bestehen. Da die täglichen Messungen des Photostromes jedesmal bei vier verschiedenen bekannten Helligkeiten vorgenommen wurden, konnten graphisch durch Auftragen der Stromwerte in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke

vereinzelte Meßfehler berichtigt werden. Es folgt weiterhin, daß die prozentuale Zunahme des Kurzschluß-Photostromes während der Alterung unabhängig von der Helligkeit sein muß, bei der die Photozelle auf ihre Konstanz kontrolliert wird. Mit anderen Worten, das Verhältnis $\Delta i/i$ bleibt konstant, einerlei, bei welcher Lichtstärke i und $i + \Delta i$ gemessen werden.

In dem oberen Teil der Abb. 3 ist der Kurzschluß-Photostrom für beide Zellentypen in Abhängigkeit von der Alterungszeit aufgetragen. Die einzelnen Meßpunkte streuen etwa um 0,6 v. H. Die zur Alterung benutzten Lichtstärken sind in der Abb. 3 mit eingetragen. Der Anstieg des Photostromes erfolgt annähernd linear mit der Alterungszeit.

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Photo-EMK. Wie man aus der Tab. 2 ersieht

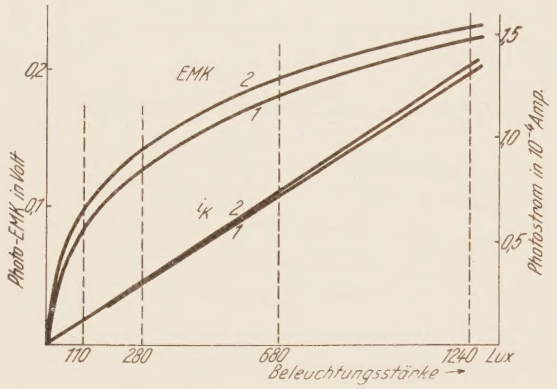


Abb. 4. Photostrom und Photo-EMK vor und nach der Alterung in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke

und aus der graphischen Darstellung im unteren Teil der Abb. 3 erkennt, unterscheiden sich die beiden Zellentypen insofern, als bei den H-Zellen die Zunahme der EMK mit der Alterungszeit im Durchschnitt um die Hälfte größer ist als bei den K-Zellen. Der Mittelwert des prozentualen Anstiegs der EMK beträgt bei der H-Type etwa 14 v. H. bzw. 9,9 v. H., bei der K-Type nur 9 v. H. bzw. 4,7 v. H. bei den Meßlichtstärken von 110 bzw. 1240 Lux.

Wie man aus der Tab. 2 ersieht, erhält man für die prozentuale Änderung der EMK während der Alterung verschiedene Werte, je nachdem ob man die Kontrollmessung der Zellen mit großer oder kleiner Lichtstärke vornimmt. Dies ist in der Tatsache begründet, daß bei Photoelementen die EMK in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke eine gekrümmte Kurve darstellt, die erst bei hohen Helligkeiten einem Sättigungswert zustrebt im Gegensatz zum Kurzschluß-Photostrom, der die oben erwähnte lineare Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke zeigt. In der Abb. 4 sind z. B. für ein Photoelement der K-Type EMK und Photostrom in Abhängigkeit von der Beleuchtungsstärke vor und nach der Alterung wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß die EMK vor und nach der Alterung demselben Grenzwert zustreben, daß die EMK nach der Alterung diesen aber bereits früher erreicht. Der Grund dafür liegt, wie wir weiter unten noch sehen werden, in einer Erhöhung des Widerstandes der Sperrschicht durch den Alterungsprozeß.

Auf eine besondere Erscheinung, die in den Kurven für die EMK in der Abb. 3 zum Ausdruck kommt, ist noch hinzuweisen. Am 21. Tag der Alterung waren die Photoelemente für die folgenden 24 Std. nicht kurzgeschlossen worden. Darauf ergab die Messung am nächsten Tag bei allen Zellen einen bedeutenden Anstieg der EMK, während der Photostrom keine merkliche Änderung erfahren hatte. Als dann die Zellen zur weiteren Alterung wie früher kurzgeschlossen wurden, war

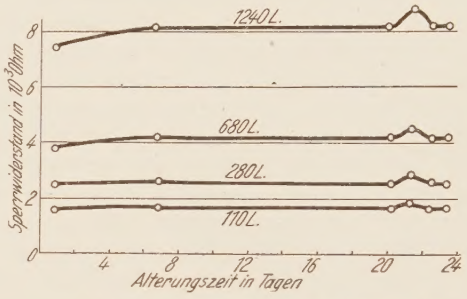


Abb. 5. Verlauf des Sperrwiderstandes während der Alterung

am nächsten Tag die EMK wieder auf den normalen Wert zurückgegangen. Der Kurzschlußstrom war weiter konstant geblieben.

Nach den vorliegenden Versuchen ist mit Sicherheit festgestellt, daß die Photoelemente durch die starke Dauerbelichtung eine Empfindlichkeitssteigerung erfahren. Die EMK wird um 10—20 v. H. erhöht, während der Photostrom um ungefähr 2—4 v. H. ansteigt. Berechnet man aus EMK und Kurzschlußstrom I_k den Zellenwiderstand nach der Beziehung $W = \frac{\text{EMK}}{I_k}$, so ergibt sich, daß dieser im Verlauf der Alterung zunimmt. Da die durch das Licht ausgelösten Elektronen in der Richtung Selen—Vorderelektrode fließen, bezieht sich der berechnete Widerstand auf die Sperrichtung. Seine Abhängigkeit von der Dauer der Alterung bei verschiedenen Meßlichtstärken ist für das Photoelement K_8 in der Abb. 5 dargestellt.

Aus späteren Messungen der Temperaturabhängigkeit der Zellenwiderstände zeigt sich, daß im allgemeinen Änderungen von Sperr- und Flußwiderstand immer im gleichen Sinne erfolgen.

Daher besteht die Annahme zu Recht, daß sich bei der Alterung auch der Flußwiderstand erhöht hat. Das würde für den im Außenkreis gemessenen Kurzschlußstrom eine Zunahme bedeuten, da jetzt weniger Elektronen über den etwas erhöhten Widerstand in der Flußrichtung (Vorderelektrode ⟶ Selen) innerhalb der Zelle zurückfließen. Die gleichzeitige Erhöhung der EMK läßt sich danach folgendermaßen deuten: Die als Leerlaufspannung gemessene EMK ist ja gleichzeitig der Spannungsabfall des bei außen offener Zelle über den Flußwiderstand sich ausgleichenden Elektronenstromes. Erhöht sich also dieser Widerstand durch die Alterung, so muß unter der Annahme, daß die Zahl der vom Licht ausgelösten Elektronen unverändert geblieben ist, die EMK anwachsen.

3. Die Temperaturabhängigkeit der Selenphotoelemente

Für die Messungen der Temperaturabhängigkeit von Photo-EMK und Kurzschlußstrom bei gleichbleibender Belichtung wurde folgende Versuchsanordnung geschaffen, die in Abb. 6 im Querschnitt wiedergegeben ist. Die zu untersuchende Zelle Z befand sich auf dem Boden eines zylindrischen Metallgefäßes A von 60 mm Durchmesser und 200 mm Länge, das zur Abkühlung in ein mit flüssiger Luft gefülltes Dewargefäß D eingetaucht werden konnte. Der 8 mm starke, einschraubbare Boden des Gefäßes war als Zellenfassung ausgebildet. Die Zelle Z wurde in einer kreisförmigen Vertiefung des Metallbodens durch einen aufgeschraubten Pertinaxring P gehalten. Ein eingelegter Messingring M diente als Kontakt mit der Vorderelektrode, und war über die Leitung l_1 mit der Klemme K_1 verbunden. Den zweiten Zellenanschluß bildete über das Metallgefäß die Klemme K_2. Durch den Pertinaxring P wurde weiterhin die eine Lötstelle eines Thermoelementes, deren Zuleitungen in der Abbildung mit l_2 und l_3 bezeichnet sind, an den Boden des Gefäßes angedrückt. Die Erweiterung E am oberen Ende des zylindrischen Gefäßes diente zur Aufnahme eines ringförmigen Schälchens S mit Phosphorpentoxyd zum Austrocknen des Meßgefäßes, um ein Beschlagen der Zellenoberfläche mit Feuchtigkeit bei der Abkühlung zu verhüten. Den oberen luftdichten Abschluß des Gefäßes bildete eine aufschraubbare Metallplatte Pl mit einem runden Glasfenster Gl. Die Glasscheibe wurde, um ein Beschlagen von außen zu verhindern, durch eine Heizwicklung H elektrisch erwärmt. Auf das Gefäß A war von oben ein Zylinder L gestülpt (in Abb. 6 nur angedeutet), der eine in bezug auf ihre Helligkeit geeichte Glühlampe B enthielt. Die Lampe wurde aus einer größeren Akkumulatorenbatterie gespeist, deren Spannung dauernd mit einem Voltmeter kontrolliert wurde. Um eine Alterung der Photoelemente durch die Belichtung während der längere Zeit dauernden Versuchsreihen zu verhindern, wurde eine Irisblende I nur für die Zeit der Ablesung der Meßinstrumente, die die Photo-EMK und den Kurzschlußstrom anzeigten, geöffnet. Die bei den Temperaturmessungen angewandten Lichtstärken betrugen 12, 33 und 250 Lux.

Die Messungen der Temperaturabhängigkeit von Photostrom und Photo-EMK wurden stets

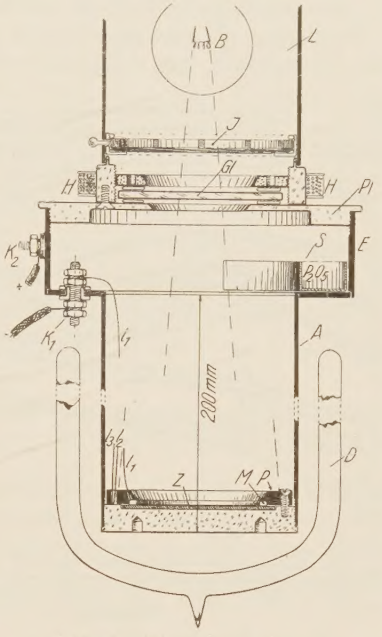


Abb. 6. Versuchsanordnung zur Messung der Temperaturabhängigkeit des Photoeffektes

so vorgenommen, daß ausgehend von Zimmertemperatur das Photoelement allmählich bis auf die Temperatur der flüssigen Luft durch langsames Eintauchen des ganzen Meßgefäßes in das mit flüssiger Luft gefüllte Dewargefäß abgekühlt wurde. Sodann wurde die flüssige Luft entfernt, so daß sich die Zelle wieder auf Zimmertemperatur erwärmte. Anschließend wurde durch Eintauchen in heißes Wasser eine weitere Erwärmung bis etwa 100° vorgenommen. In der ganzen Zeit wurde in Abständen von 5—10° jedesmal Kurzschlußstrom und Photo-EMK gemessen.

In der Abb. 7 sind die so erhaltenen Messungsergebnisse zusammengestellt. Im oberen Teil der Abbildung ist die Abhängigkeit der EMK von der Temperatur für zwei H- und zwei K-Zellen eingezeichnet. Es ergibt sich kein qualitativer Unterschied zwischen beiden Zellentypen. Die EMK steigt mit fallender Temperatur bei den H-Zellen bis $-25°$ und bei den K-Zellen bis $-50°$, um dann nach Durchlaufen eines flachen Maximums bei weiterer Abkühlung wieder abzunehmen.

In den unteren Kurven der Abb. 7 ist für die gleichen Zellen die Temperaturabhängigkeit des Kurzschluß-Photostromes eingezeichnet. Auch hier ergibt sich für beide Zellenarten kein wesentlicher Unterschied. Im Gegensatz zur EMK besitzt der Photostrom einen durchweg positiven Temperaturkoeffizienten; die Kurven für 12 bzw. 33 Lux weichen für die einzelnen Zellen bei dem gewählten Maßstab so wenig voneinander ab, daß nur die Kurve für eine Zelle (K_e) eingezeichnet wurde.

Trägt man den Photostrom in Abhängigkeit von der Belichtung auf und wählt man als Parameter die Temperatur, so erhält man Geraden

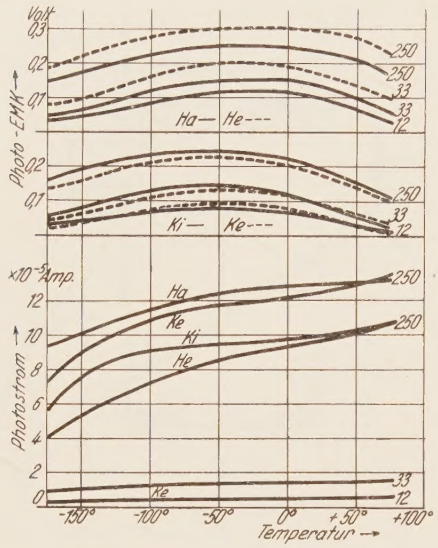


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit von Photostrom und Photo-EMK

mit verschiedener Neigung, und zwar nimmt die Neigung mit abnehmender Temperatur ab.

Für die Anwendung der Photoelemente in der Praxis kommt hauptsächlich der Temperaturbereich von -20^0 bis $+30^0$ in Betracht. In diesem Gebiet beträgt der mittlere Temperaturkoeffizient K für Photo-EMK und Photostrom: $K_{EMK} = -0{,}003$ und $K_i = 0{,}001$. Diese Werte gelten für eine Beleuchtung von 250 Lux und nehmen mit wachsender Helligkeit noch etwas ab.

Eine mehrmalige Abkühlung eines Photoelementes von Zimmertemperatur auf -180^0 ergab keine merkliche Veränderung seines lichtelektrischen Verhaltens. Wurde aber das Photoelement zwischendurch auf eine Temperatur über 50—100^0 erhitzt, so sank nach jeder Erhitzung Photo-EMK und Kurzschlußstrom um etwa 7 bis 10 v. H. ab. Dies ist zurückzuführen auf eine Veränderung der Selenmodifikation durch die Erwärmung. Für die praktische Anwendung der Selenphotoelemente ist es daher wichtig, die Zellen vor Erwärmung über 40^0 zu schützen.

Um die Änderungen des Zellenwiderstandes, und zwar in der Sperr- und Flußrichtung mit der Temperatur festzustellen, wurden die Widerstände in einer Wheatstoneschen Brückenschaltung mit Gleichstrom gemessen. Da der Zellenwiderstand bekanntlich spannungsabhängig ist, wurde die Spannung an der Zelle während jeder Meßreihe konstant gehalten. Die an die Zelle angelegte Spannung betrug 0,2 — 2 Volt. Die Zelle selbst wurde während der Messung nicht belichtet, um eine Änderung des Zellenwiderstandes durch Belichtung zu vermeiden.

In dieser Weise läßt sich allerdings der Widerstand der Sperrschicht allein nicht bestimmen; es addiert sich vielmehr immer noch der Widerstand der Selenschicht, der sog. Bahnwiderstand, hinzu. Um diesen allein zu messen, wurden besondere sperrschichtfreie Selenzellen benutzt, die an Stelle der aufgestäubten durchsichtigen Vorderelektrode eine Eisenplatte besaßen. Diese Zellen hatten keinerlei unipolare Leitfähigkeit, und ihr Widerstand, der mit dem Bahnwiderstand der Photoelemente identisch ist, war spannungsunabhängig. Er betrug bei Zimmertemperatur für die H-Type 450 Ohm und für die K-Type nur 15 Ohm.

Die lichtelektrisch wirksamen Selenmodifikationen der H- bzw. K-Type der Selenphotoelemente werden durch verschiedenartige Formierung des Selens, d. h. durch Wärmebehandlung mit verschiedener Dauer und verschiedener Höhe der Temperatur erhalten. Man kann daher bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit der Zellenwiderstände nicht erwarten, daß mehrere an derselben Zelle vorgenommene Meßreihen die gleichen Absolutwerte des Widerstandes liefern, da jede Temperaturbehandlung die Struktur der Photoelemente etwas verändert, was sich ja auch bereits bei der Messung der Temperaturabhängigkeit von Photo-EMK und Photostrom zeigte. Im Mittel lieferten aber alle Messungen bei Zellen ein und derselben Type den gleichen Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Widerstände. Dabei ergab sich, daß sich der Sperr- und Flußwiderstand im allgemeinen in gleicher Weise mit der Temperatur änderten. In der Abb. 8 ist für ein Photoelement der H-Type der Widerstand der Sperrschicht in der Sperrichtung (ausgezogene Kurve) und in der Flußrichtung (gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit von der Temperatur wiedergegeben. Die an der Zelle liegende Spannung betrug in diesem Fall 0,4 Volt. Von $+100^0$ bis ungefähr -25^0 steigt der Sperrwiderstand von etwa 12000 Ohm bis rund 150000 Ohm, der Flußwiderstand von 190 bis 4000 Ohm. Bei weiterer Abkühlung erfolgt für beide Widerstände ein sehr rasches Ansteigen. Bei -66^0 hat der Sperrwiderstand schon 400000 Ohm erreicht, der Flußwiderstand erreicht diesen Wert bei etwa -90^0. Bei der Temperatur der flüssigen

Luft haben beide Widerstände die gleiche Größenordnung von etwa 10^6 Ohm.

Hieraus ergibt sich zunächst, daß die Gleichrichterwirkung des Photoelementes dieser Type mit abnehmender Temperatur geringer wird. Dies wurde mit Wechselstrom unter Benutzung eines Oszillographen geprüft und bestätigt gefunden. Aus den Oszillographenaufnahmen ergibt sich z. B., daß bei -110^0 das Verhältnis des Stromes in der Flußrichtung zu dem in der Sperrichtung noch 11 : 1 beträgt, bei -140^0 auf 8 : 1 und bei -160^0 sogar auf 2,7 : 1 absinkt.

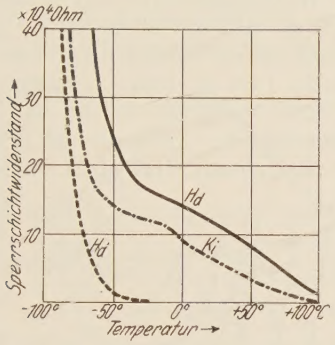


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes

Ganz anders ist der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Sperrschichtwiderstände bei den K-Zellen. Wie man aus den Abb. 9 und 10 erkennt, steigen die Widerstände in der Sperr- und Flußrichtung zunächst an, gehen dann durch ein Maximum und nehmen mit weiterer Abkühlung wieder ab. Die Lage des Maximums hängt bei dem Sperrwiderstand von der Größe der an der Zelle liegenden Spannung ab, und zwar verschiebt sich das Widerstandsmaximum mit größerer Spannung nach höheren Temperaturen. Die Stelle dieses Maximums ist übrigens bei den H-Zellen, wie man aus der Kurve in Abb. 8 ersieht, durch einen kleinen Buckel in der Widerstandskurve angedeutet. Die Lage des Maximums des Flußwiderstandes der K-Zellen ist, wie aus der Abb. 10 hervorgeht, nicht spannungsabhängig. Es liegt bei -50^0 bis -60^0, wo auch die EMK der Zellen ihr Maximum hat.

Wie bereits erwähnt wurde, wird durch die Temperaturbehandlung, insbesondere durch die Erwärmung auf Temperaturen bis 100^0, das lichtelektrische Verhalten der Photoelemente verändert. Bei den H-Typen wurden nach jeder Erwärmung die Sperrschichtwiderstände größer und der Steilanstieg der Widerstandskurve setzte bereits bei höheren Temperaturen ein. Ein besonders auffälliges Verhalten zeigten die K-Zellen. In der schon besprochenen Abb. 9 und 10 sind die Sperrschichtwiderstände der K-Zellen wiedergegeben, die während der Abkühlung von Zimmertemperatur bis zur Temperatur der flüssigen Luft und einer einmaligen Erwärmung bis 100^0 gemessen wurden. Wurde nach dieser Erwärmung die Zelle zum zweitenmal abgekühlt, so war der Verlauf der Widerstandskurve bis zum Maximum der gleiche, bei weiterer Abkühlung nahm jedoch der Widerstand nicht wieder ab, sondern stieg weiter an, wie es für die Zelle K_i durch die strichpunktierte Kurve in Abb. 8 wiedergegeben ist. Dies bedeutet aber, daß die K-Zelle durch die Erwärmung in eine H-Type übergeführt wurde. Dieser H-Zustand war vollkommen stabil und ließ sich stets reproduzieren. Ein vorübergehender Kurzschluß der Zelle oder eine Variation der an der Zelle liegenden Spannung änderte nichts. Dagegen genügte eine nur kurzzeitige Belichtung der

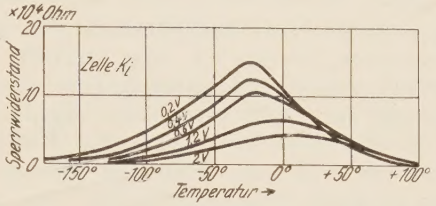


Abb. 9. Abhängigkeit des Sperrwiderstandes von der Temperatur bei einer K-Zelle

Zelle, um den alten K-Zustand wieder herzustellen. So sank nach einer Belichtung mit 250 Lux der Sperrwiderstand bei -180^0 von 400000 auf 3000 Ohm, der Flußwiderstand von 80000 auf 900 Ohm. Der während dieser Belichtung fließende

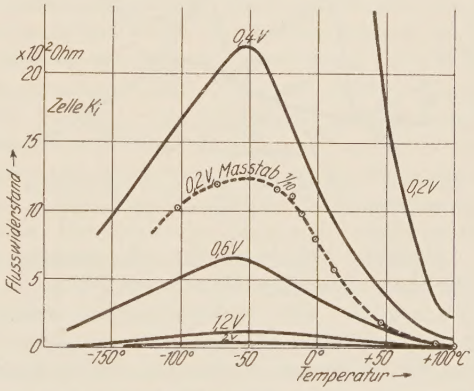


Abb. 10. Abhängigkeit des Flußwiderstandes von der Temperatur bei einer K-Zelle

Kurzschluß-Photostrom setzte dabei sehr langsam ein und erreichte erst nach 30—40 Sek. den Wert, der bei dieser K-Zelle der Temperatur und der Helligkeit entsprach. In der Abb. 11 ist dieser langsame Anstieg des Photostromes nach einer Oszillographenaufnahme wiedergegeben.

Dieser Vorgang der Umwandlung eines Photoelementes der K-Type durch Erwärmung in eine

H-Type und die Rückverwandlung durch Belichtung bei tiefer Temperatur in die *K*-Type ließ sich mehrmals wiederholen. In der Abb. 12 zeigt die ausgezogene Kurve den Sperrwiderstand in Abhängigkeit von der Temperatur, nachdem die *K*-Zelle in eine *H*-Type übergeführt worden war.

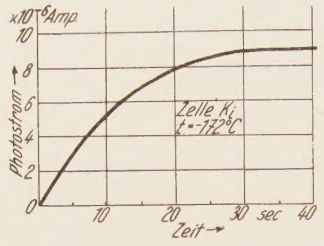


Abb. 11. Trägheit des Photostromes bei tiefer Temperatur

An den mit Kreuzen bezeichneten Stellen wurde die Zelle etwa 10—20 Sek. lang belichtet. Der Widerstand der Sperrschicht sank dann, wie man erkennt, auf den durch einen Kreis angedeuteten Wert ab, und zwar nach der ersten Belichtung um etwa 40 v. H., um dann bei weiterer Abkühlung nochmals etwas anzusteigen. Die zweite Belichtung bei -120^0 ist erheblich wirkungsvoller als die bei -25^0, denn der Sperrwiderstand, der inzwischen wieder auf 190000 Ohm gestiegen war, fällt jetzt um rund 92 v. H. auf 14500 Ohm. Während der weiteren Abkühlung auf -180^0 steigt er nochmals etwas an und erreicht 65000 Ohm.

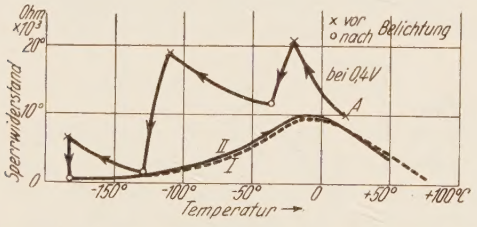


Abb. 12. Abhängigkeit des Sperrwiderstandes einer *K*-Zelle von Temperatur und Belichtung

Eine Belichtung bei der tiefsten Temperatur verwandelt dann das Photoelement endgültig in die *K*-Form zurück. Der Sperrwiderstand sinkt auf 3100 Ohm zurück. Die bei der nun folgenden Erwärmung gemessene Kurve (*II*) des Sperrwiderstandes deckt sich fast völlig mit der zuerst festgestellten Kurve (*I*), als sich die Zelle noch in ihrer ursprünglichen *K*-Modifikation befand.

Eine Zelle vom *K*-Typus zeigte besonders interessante Ergebnisse, die erkennen ließen, daß die Umformung der *K*- zur *H*-Type durch Erwärmung stufenweise erfolgt, indem das Selen nur allmählich aus der einen in die andere Modifikation übergeht. In der Abb. 13 sind die Sperrwiderstände der Sperrschicht dieser Zelle in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Nach der ersten Erwärmung auf 100^0 verhält sich die Zelle noch praktisch wie eine *K*-Zelle; die Kurve *1* hat denselben Verlauf wie die unterste Kurve in der Abb. 9, die bei gleicher Spannung aufgenommen wurde. Erst unterhalb von -150^0 erfolgt ein steiler Anstieg des Widerstandes, wie er für die *H*-Zellen schon bei höheren Temperaturen einsetzt. Der Verlauf des Flußwiderstandes ist qualitativ der gleiche. Nach nochmaliger Erwärmung auf 100^0 ergibt sich die Kurve *2* usw. Man erkennt deutlich, daß nach jeder neuen Erwärmung der Steilanstieg der Widerstandskurve bei höherer Temperatur einsetzt und schließlich z. B. nach der 16. Formierung im vorliegenden Fall den Kurvenverlauf erreicht, wie er einer normalen *H*-Zelle zukommt. Zum Vergleich ist in der Abb. 13 die Widerstandskurve für die H_a-Zelle eingezeichnet. Bei diesen Versuchen war die Zelle

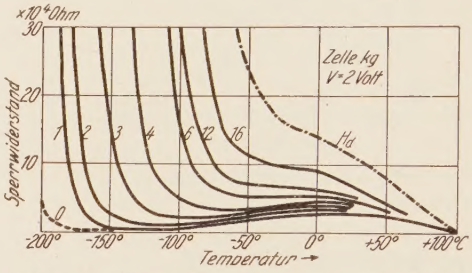


Abb. 13. Verlauf der Temperaturabhängigkeit des Sperrwiderstandes einer *K*-Zelle bei mehrmaliger Erwärmung und Abkühlung

unbelichtet. Man darf aus diesen Messungen vielleicht den Schluß ziehen, daß auch bei der normalen *K*-Zelle eine starke Widerstandserhöhung bei tiefen Temperaturen einsetzt, die aber unterhalb der Temperaturen liegt, die wir mit flüssiger Luft erreichen konnten. Die gestrichelte Kurve *0* in Abb. 13 deutet diesen vermuteten Kurvenverlauf an.

Unsere Messungen wurden an Photoelementen der SAF, die im Mai 1934 hergestellt waren, angestellt. Sämtliche Zellen einer Type unterscheiden sich untereinander nicht wesentlich, sie weichen dagegen von Zellen älteren Herstellungsdatums in ihrer Temperaturabhängigkeit merklich ab. Temperaturmessungen an einem einzelnen SAF-Selenphotoelement älterer Ausführung sind von Mittmann[6]) angestellt worden. Er fand, daß der Photostrom bei -20^0 durch ein Maximum geht, während die Photo-EMK in dem ganzen Temperaturbereich von -174^0 bis $+85^0$ einen negativen Temperaturkoeffizienten aufweist. Wir hatten die Möglichkeit, die von Mittmann benutzte Zelle[12]) in unserer Apparatur nochmals zu

[12]) Dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Breslau sind wir für die leihweise Überlassung dieser Zelle zu Dank verpflichtet.

untersuchen. Bezüglich des Photostromes ergab sich der gleiche Verlauf, nur lag das Maximum des Photostromes statt bei -20^0 bei -50^0. Die EMK zeigte dagegen den gleichen Verlauf wie bei einem neueren Selenphotoelement der K-Type. Analog verhielt sich eine zweite Selenphotozelle älterer Herstellung. Diese alten Photoelemente lieferten ferner einen nicht zu vernachlässigenden Thermoeffekt, der bei diesen älteren Zellen deswegen nicht unberücksichtigt bleiben darf, da ihre lichtelektrische Empfindlichkeit gegenüber den neuen Selenphotoelementen um fast eine Zehnerpotenz geringer ist. In der Abb. 14 ist die Photo-EMK, der Photo-Kurzschlußstrom, sowie Thermospannung und Thermostrom für die älteren Zellen

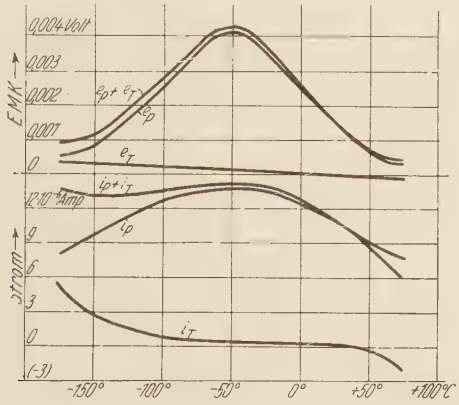


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit von Photo-EMK e_p, Thermospannung e_T, Photostrom i_p und Thermostrom i_T bei einem Selenphotoelement älterer Ausführung

in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Merkliche Störungen durch den Thermoeffekt treten nur bei extremen Temperaturen auf, wie sie bei der normalen technischen Anwendung der Zellen kaum in Betracht kommen. Bei den neueren Photoelementen, die eine wesentlich höhere Photo-EMK liefern, tritt der Einfluß des Thermoeffektes abgesehen von ganz kleinen Beleuchtungsstärken noch mehr zurück.

4. Der Photoeffekt bei veränderter Lichtdichte

v. Auwers und Kerschbaum[8]) haben zuerst festgestellt, daß sich der Photostrom von Kupferoxydulzellen ändert, wenn bei gleichbleibender Gesamtintensität der Beleuchtung die Oberflächenhelligkeit geändert wird. Letzteres läßt sich z. B. experimentell dadurch erreichen, daß das Photoelement längs der optischen Achse durch den Brennpunkt eines Lichtstrahlenbündels geschoben wird. Auwers und Kerschbaum fanden, daß der Photostrom bei dieser Verschiebung allmählich bis zu einem Minimum im Brennpunkt selbst abnimmt, um dann auf den ursprünglichen Wert zu steigen, wenn die Zelle wieder voll ausgeleuchtet wird. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Hamaker und Beezhold[9]) an Selensperrschichtzellen. Nach ihrer Angabe nahm aber der Photostrom mit größerer Flächenhelligkeit also im Konvergenzpunkt des Lichtbündels zu, was zunächst im Gegensatz zu den Beobachtungen von Auwers und Kerschbaum steht. Wir haben daher die uns zur Verfügung stehenden neuen Selenphotoelemente auf die erwähnte Erscheinung untersucht.

Die dabei benutzte Versuchsanordnung, die im Prinzip der von Auwers und Kerschbaum angegebenen Anordnung entspricht, ist in Abb. 15 skizziert. Um gleichzeitig die Untersuchung des Effektes in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu studieren, wurde das Licht einer 200-Watt-Punktlichtlampe L mit Wolframelektroden durch einen Leitz-Monochromator M mit dem Öffnungsverhältnis $f:3{,}8$ spektral zerlegt.

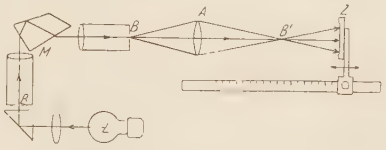


Abb. 15. Versuchsanordnung zur Untersuchung des Photoeffektes in Abhängigkeit von der Lichtdichte

Für die Auswertung der Ergebnisse wurde die Energieverteilung des Wolframbogens zugrunde gelegt. Statt Kollimator- und Austrittsspalt waren runde Lochblenden B von 1 mm Durchmesser angebracht. Die Austrittsblende, die im Rot einen Wellenlängenbereich von 40 mμ, im Blau von 15 mμ hindurchließ, wurde durch einen lichtstarken Achromaten A als kleiner Lichtpunkt B' von 0,62 mm Durchmesser oder 0,3 mm^2 Fläche abgebildet. Die Stellung des Objektivs vor der Austrittsblende und seine Brennweite waren so gewählt, daß nach einer Verschiebung des Photoelementes um $\pm 9{,}5$ cm vom Bildpunkt B' aus die 9,7 cm^2 große Oberfläche der Zelle voll ausgeleuchtet war. Die maximalen Photoströme betrugen dann $2-3\cdot 10^{-6}$ Amp. Sie entsprachen Helligkeiten von 7—10 Lux.

Wenn das Photoelement im Brennpunkt des Lichtbündels senkrecht zur optischen Achse verschoben, also die Oberfläche des Elementes mit dem Lichtfleck von 0,3 mm^2 abgetastet wurde, so fiel an einzelnen Stellen der Photostrom plötzlich sehr stark ab. An diesen Stellen war die Zelle ziemlich unempfindlich. Diese kleinen Fehler, die bei jedem Photoelement zu finden sind, und aller Wahrscheinlichkeit nach in einer Ungleichheit der lichtdurchlässigen Vorderelektrode bestehen, stören niemals bei Belichtung der ganzen Oberfläche, mußten aber bei den vorliegenden Untersuchungen besonders beachtet

werden. Abgesehen von diesen Lücken schwankte der Photostrom beim Abtasten der Zelle mit dem Brennfleck um einige Prozent, und es wurde daher im folgenden stets ein Mittelwert des Stromes von verschiedenen Punkten der Oberfläche zugrunde gelegt.

Da bei einem Verschieben des Photoelementes längs des Lichtbündels die auf das Photoelement fallende Gesamtlichtenergie konstant bleibt, erwartet man zunächst, daß sich der Photoeffekt

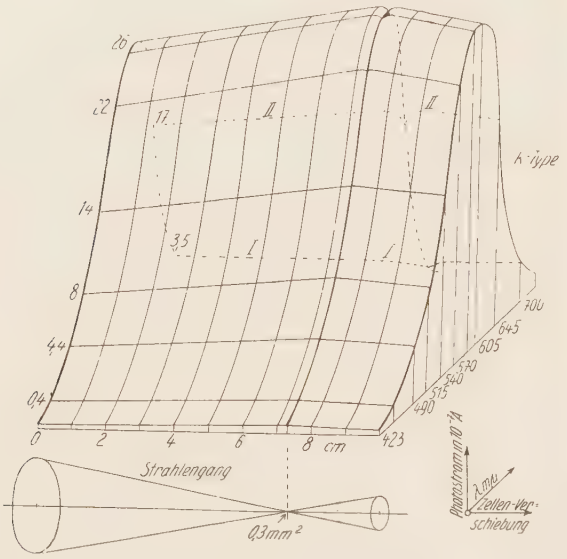


Abb. 16. Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtdichte für verschiedene Lichtwellenlängen bei einer K-Zelle

nicht ändert. Statt dessen erhielten, wie bereits erwähnt, Hamaker und Beezhold eine Zunahme des Photostromes im Brennfleck und nach v. Auwers und Kerschbaum trat unter denselben Bedingungen eine Stromverminderung ein. Die von uns angestellten Messungen ergaben, daß die Photostromänderung als Zunahme und auch als Abnahme auftreten kann. In Abb. 16 und 17 ist die Abhängigkeit des Photostromes von Wellenlänge und belichteter Fläche bei konstant gehaltener Lichtenergie in einem räumlichen Diagramm für je eine Zelle der K- und H-Type aufgetragen. Die Abszisse in der Papierebene ist die Verschiebung der Zelle, die Abszisse senkrecht zur Papierebene die Wellenlänge des Lichtes in mμ, und die Ordinate ist der Photostrom.

Bei dem Photoelement der K-Type (Abb. 16) nimmt der Strom im tiefen Rot, wie die gestrichelte Kurve I für 700 mμ zeigt, bis zum Konvergenzpunkt langsam ab. Nach einer Kurve II für helleres Rot (645 mμ) erfolgt zunächst mit zunehmender Lichtdichte eine geringe Zunahme des Stromes und darüber lagert sich in äußerster Nähe des Brennpunktes der Rückgang des Photostromes. Dieser Abfall des Photostromes in der Umgebung des Brennfleckes verschwindet allmählich, mit kürzerer Wellenlänge, und es bildet sich immer stärker der Stromanstieg bei zunehmender Lichtdichte aus, der sein Maximum im Brennpunkt hat. Für das bei den in Abb. 16 wiedergegebenen Messungen benutzte Photoelement K_f ist 570 mμ die kürzeste Wellenlänge, bei welcher der Stromabfall im Brennfleck eben noch bemerkbar ist. Von da an tritt nur noch mit kürzer werdender Lichtwellenlänge die gleichmäßige Zunahme von Photo-EMK und Strom mit größerer Flächenhelligkeit auf. Diese letzte Erscheinung ist aber nur bei den Photoelementen der K-Type zu finden.

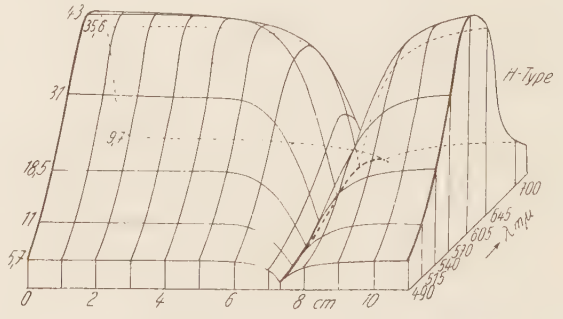


Abb. 17. Abhängigkeit des Photostromes von der Lichtdichte für verschiedene Lichtwellenlängen bei einer H-Zelle

In der Abb. 17 ist der Verlauf des Photostromes für eine Zelle der H-Type dargestellt. Hier tritt stets in der Umgebung des Konvergenzpunktes des Lichtbündels und im Konvergenzpunkt selbst nur eine Abnahme des Photostromes auf. Der maximale Stromabfall beim Übergang von vollkommen belichteter Zellenoberfläche zur punktförmigen Belichtung bei gleicher Gesamtintensität liegt bei etwa 600 mμ und beträgt rund 80 v. H. gegenüber 46 v. H. im tiefen Rot bei der K-Type.

Die beiden Zellentypen verhalten sich also bei diesen Versuchen wieder durchaus verschieden. Die Ergebnisse an allen zehn untersuchten Zellen sind nochmals in anderer Form in Abb. 18 dargestellt. Als Ordinate ist hier das Verhältnis des Photostromes i, wenn die Zelle im Konvergenzpunkt des Lichtbündels steht, zum Strom I, wenn die ganze Oberfläche belichtet ist, gewählt. Auf der Abszisse ist die Wellenlänge des Lichtes eingetragen. Bei dieser Darstellung spielen die Absolutwerte der Ströme keine Rolle, und es fällt daher die Berücksichtigung von Zellenempfindlichkeit und energiegleichem Spektrum fort. Die Meßgenauigkeit für diese Versuche liegt bei etwa 2 v. H. und nur im äußersten Rot und im Violett, wo die Zellenempfindlichkeit sehr gering ist, streuen die aus

mehreren Meßreihen erhaltenen Werte um etwa 4 v. H.

Aus der Abb. 18 erkennt man deutlich, daß bei den Photoelementen der K-Type mit abnehmender Wellenlänge das Verhältnis der Ströme i/I nur zunimmt, während es für die hochohmige Zellentype H (gestrichelte Kurven) von rund 700—600 mμ zunächst kleiner wird, um nach einem Minimum bei etwa 600 mμ wieder anzusteigen. Bei 600 mμ beträgt z. B. für die Zellen H_a, H_d und H_e der Strom bei punktförmiger Belichtung nur noch 20 v. H. des bei gleichmäßiger Ausleuchtung der Zellenoberfläche fließenden Photostromes. Von 600 mμ

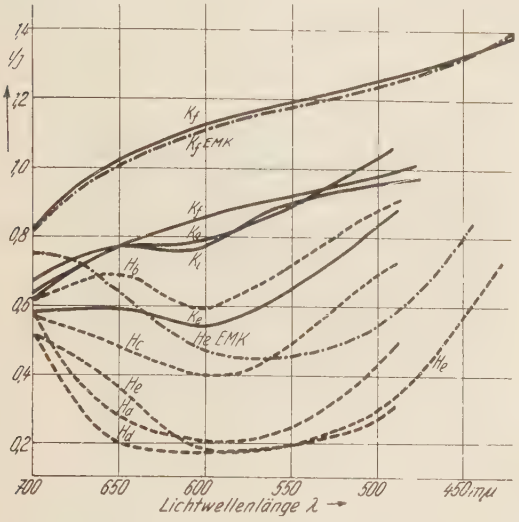


Abb. 18. Wellenlängenabhängigkeit des Verhältnisses des Photostromes i (Zelle im Konvergenzpunkt des Lichtbündels) zum Photostrom J (ganze Zellenfläche beleuchtet). Die zweite ausgezogene Kurve von oben muß die Bezeichnung K_h statt K_f erhalten

abwärts entspricht der Verlauf der i/I-Kurven wieder dem der K-Zellen, d. h. das Verhältnis i/I steigt mit abnehmender Lichtwellenlänge.

Bei den Zellen K_e, K_g und K_i macht sich übrigens das für die H-Zellen typische Minimum von i/I bei 600 mμ bemerkbar, während sich für die Zelle H_b zunächst ein Anstieg von i/I zeigt, wie er für die K-Zellen charakteristisch ist. Diese zuletzt erwähnten Zellen stellen scheinbar in ihrer Selenmodifikation einen Übergang zwischen beiden Zellenarten dar, wie wir dies ja auch schon bei den Temperaturmessungen erwähnt haben. Speziell die drei K-Zellen sind mehrfach einer Temperaturbehandlung unterworfen worden, wodurch sie teilweise in die H-Modifikation übergegangen sind.

Trägt man den Photostrom als Ordinate in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes auf, so erhält man bekanntlich die spektrale Empfindlichkeitskurve des betreffenden Photoelementes. Aus dem Vorhergehenden ergibt sich ohne weiteres, daß man ganz verschiedene Kurven der spektralen Empfindlichkeit erhält, je nachdem, ob man die Zelle ganz ausleuchtet oder ob man die Zelle mit der gleichen Lichtintensität nur auf einem kleinen Fleck belichtet. In der Abb. 19 sind für je zwei Photoelemente der H- und K-Type diese Kurven der spektralen Empfindlichkeit wiedergegeben, bezogen auf die spektrale Energieverteilung des Wolframlichtbogens. Die ausgezogene Kurve betrifft den Fall, daß die ganze Zellenoberfläche belichtet wurde, während bei der gestrichelten Kurve die gleiche Lichtenergie praktisch nur in einem Punkt vereinigt ist. Auffällig ist, daß bei

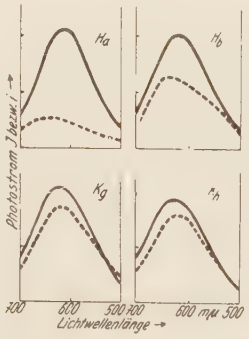


Abb. 19. Spektrale Empfindlichkeit der Selenphotoelemente bei verschiedener Lichtdichte

den Zellen der H-Type durchweg das Maximum der Empfindlichkeit sich von 620 nach etwa 650 mμ verschiebt. Bei den K-Zellen tritt dagegen diese Verschiebung nicht auf.

Der Verlauf der Photo-EMK in Abhängigkeit von der belichteten Zellenoberfläche bei gleicher eingestrahlter Lichtintensität ist im allgemeinen dem Verlauf des Photostromes proportional. In der Abb. 18 ist für die Zellen H_e und K_f das Verhältnis e/E in den strichpunktierten Kurven eingetragen. Bei der K-Zelle ist e/E annähernd gleich i/I, während bei der H-Zelle $\frac{e}{E} > \frac{i}{I}$ ist. Daraus ergibt sich für den Zellenwiderstand, daß dieser bei den H-Zellen für den Fall der Konvergenz des Lichtes in einem Punkt größer ist, als für den Fall der gleichmäßigen Ausleuchtung der Zellenoberfläche. Für das Photoelement H_e findet man z. B. bei 600 mμ: $\frac{w}{W} = 2{,}5$. Bei den K-Zellen beträgt dieses Verhältnis der Widerstände annähernd eins.

Eine einwandfreie Deutung dieser Erscheinungen ist uns bisher noch nicht gelungen. Sicher scheint nur zu sein, daß es sich um die

Überlagerung mehrerer Effekte handelt. Allgemein wird bei allen Photoelementen die Abnahme von Photo-EMK und Strom beim Übergang von ganz belichteter Oberfläche zur punktförmigen Belichtung mit kürzerer Wellenlänge geringer. Dazu kommt dann bei den H-Typen die Überlagerung des Minimums von i/I bzw. e/E in der Gegend von 600 mμ. Für die K-Zellen findet man im sichtbaren Gebiet eine charakteristische Wellenlänge, für die i/I bzw. e/E gleich eins wird; dies tritt z. B. für die Zellen K_e, K_h, K_g und K_i in der Gegend von 500 mμ, für die Zelle K_f dagegen schon bei 650 mμ ein. Bei den H-Zellen ließ sich dieser Fall im sichtbaren Gebiet des Spektrums nicht erreichen.

5. Die Trägheit der Selenphotoelemente

Im Gegensatz zu den Hochvakuumphotozellen zeigen die Sperrschicht-Photozellen eine merkliche Trägheit in ihrem lichtelektrischen Verhalten, da zu der trägheitslosen Abspaltung von Elektronen an der Oberfläche des lichtelektrisch wirksamen Halbleiters noch ein innerer Photoeffekt hinzukommt, der, wie von den reinen Widerstandszellen her bekannt ist, eine merkliche Trägheit besitzt. Hinzu kommt bei den Photoelementen noch eine scheinbare Trägheit, die durch die verhältnismäßig große Kapazität der Zellen zwischen Vorderelektrode und Halbleiter gebildet wird und die sich besonders bei hohen Lichtwechselfrequenzen störend bemerkbar macht. Diese Trägheitserscheinungen sind bisher von verschiedener Seite[13]) unter Benutzung von intermittierendem Licht und durch Vergleich mit einer trägheitslosen Hochvakuumzelle untersucht worden, indem die Frequenzkurve des Photostromes unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen wurde. Der Vorgang des Einsetzens des Photostromes bei plötzlicher Belichtung ist dagegen an Selenphotoelementen noch nicht untersucht worden. Im folgenden soll über Messungen in dieser Richtung sowie über die Abhängigkeit der Trägheit von Lichtwellenlänge, Lichtintensität, Größe der beleuchteten Zellenoberfläche und Temperatur berichtet werden.

Wir definieren dabei als Trägheit des Photoeffektes die Zeit in Sekunden, die vom Augenblick des Einsetzens der Belichtung vergeht, bis der Photostrom den der jeweiligen Lichtintensität entsprechenden Endwert erreicht hat.

Zur Messung des Photostromes diente ein Saitengalvanometer, in das entweder eine Goldsaite mit 120 Ohm Eigenwiderstand bzw. eine Platinsaite mit 1600 Ohm Widerstand eingesetzt werden konnte. Das Galvanometer ließ sich durch geeignete Nebenschlußwiderstände shunten; der resultierende Widerstand lag in der Größenordnung von 100 Ohm. Durch besondere Kontrollmessungen wurde festgestellt, daß für die zu den folgenden Messungen benutzten geringen Helligkeiten bei diesen Außenwiderständen noch die lineare Beziehung zwischen Photostrom und Lichtstärke bestand. Die Einstellzeit der Galvanometersaiten betrug etwa 0,05 Sek. und konnte gegenüber der Zellenträgheit vernachlässigt werden. Die Saitenausschläge wurden mit einem Registriergerät nach Edelmann photographisch aufgenommen. Das lichtempfindliche Papier bewegte sich dabei mit einer Geschwindigkeit von ungefähr 2 cm/Sek. Als Zeitmarkierung diente der Schatten einer schwingenden Stahlfeder, die in ihrer Eigenschwingung mit Wechselstrom von genau 42 Hz elektromagnetisch angeregt wurde.

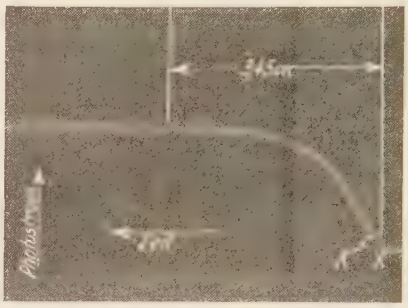


Abb. 20. Trägheit des Photostromes bei plötzlich einsetzender Belichtung

Die Abb. 20 zeigt ein typisches Beispiel einer in der beschriebenen Weise aufgenommenen Kurve, die den Verlauf des Photostromes nach dem Einsetzen der Belichtung (an der mit einem Kreuz bezeichneten Stelle) darstellt. Man erkennt deutlich, daß der Photostrom zuerst ziemlich rasch ansteigt, um dann nach Erreichung eines Wertes k ganz allmählich seinem Endwert zuzustreben, den er erst nach 3,45 Sek. erreicht. Die Bestimmung der Trägheit in dem oben festgelegten Sinne aus diesen Kurven war nur auf etwa 3 v. H. genau möglich, da sich der Berührungspunkt der horizontalen Tangente an die Photostromkurve nicht genauer ermitteln ließ. Um einigermaßen sichere Werte zu bekommen, wurde jede Kurve 6—8 mal aufgenommen und aus den einzelnen Werten ein Mittelwert gebildet.

Bezüglich der Abhängigkeit der Trägheit von der Wellenlänge des Lichtes wurden bei jeweils gleichem Photostrom die Messungen im Spektralbereich zwischen 760 und 500 mμ ausgeführt. Außerhalb dieses Bereiches reichte die Empfindlichkeit der benutzten Saitengalvanometer nicht mehr zur Aufnahme von Registrierkurven aus. In der Abb. 21 sind die erhaltenen

[13]) H. Kerschbaum, Die Naturwiss. **18** (1930), 832; P. Görlich, Zeitschr. f. techn. Phys. **14** (1933), 144; W. Leo u. C. Müller, Phys. Zeitschr. **36** (1935), 113.

Ergebnisse für beide Zellentypen graphisch dargestellt. Man erkennt sofort, daß sich die beiden Zellenarten wieder ganz verschieden verhalten. Bei der *K*-Type nimmt die Trägheit von 760 bis 580 mμ gleichmäßig ab und bleibt von dieser Wellenlänge an ziemlich konstant. Bei der *H*-Type dagegen erfolgt zunächst ebenfalls eine Abnahme der Trägheit mit abnehmender Wellenlänge bis etwa 700 mμ, dann steigt die Trägheit wieder an, durchläuft bei etwa 650 mμ ein scharf ausgeprägtes Maximum und sinkt dann von 600 mμ ganz langsam noch weiter ab. Die Absolutwerte der Trägheit unterscheiden sich von Zelle zu Zelle bisweilen um mehr als 100 v. H, wie auch aus den Kurven der Abb. 21 hervorgeht. Im allgemeinen liegt die Zellenträgheit in der Größenordnung

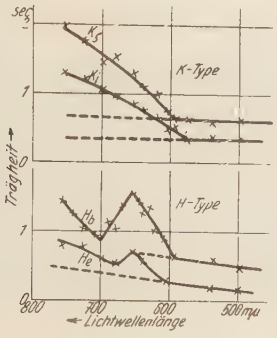


Abb. 21. Trägheit des Photostromes in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge

von $^1/_4$—$3\,^1/_2$ Sek. Beiden Zellentypen ist gemeinsam, daß die Trägheit für das rote Licht am größten ist. Dies ist auch erklärlich, wenn man bedenkt, daß das langwellige Licht besonders tief in das Selen eindringt und noch in tieferen Schichten Elektronen auslöst, die als innerer Photoeffekt besonders große Trägheitserscheinungen haben. Für das Arbeiten mit Selenphotoelementen bei intermittierender Beleuchtung ist es daher zweckmäßig, das langwellige Licht durch geeignete Filter abzublenden, worauf auch schon H. König[14]) hingewiesen hat.

Als zweiter Punkt wurde die Abhängigkeit der Trägheit von der Intensität der Beleuchtung bei konstanter Lichtwellenlänge untersucht. An Stelle der Punktlichtlampe wurde eine Bogenlampe als Lichtquelle benutzt, mit der sich eine Helligkeitsänderung von 1 : 50 erreichen ließ. In der Abb. 22 ist für eine *H*-Zelle die Abhängigkeit der Trägheit von der Beleuchtungsintensität für rotes Licht wiedergegeben. Bei der größten Helligkeit betrug bei einem Außenwiderstand von 170 Ohm der Photostrom 10^{-5} Amp. Im Gebiet sehr kleiner Helligkeiten nimmt die Trägheit mit abnehmender Lichtintensität stärker als linear zu. Für hohe Lichtstärken nähert sich die Trägheit einem Minimum, das bei etwa 0,2 Sek. liegt. Im kürzerwelligen Licht ist dagegen der Trägheitseffekt fast unabhängig von der Lichtintensität. Wie die Abb. 23 für eine *K*- und *H*-Zelle zeigt, beträgt die Trägheit im Gelb (605 mμ) nur 0,5 Sek. in einem Helligkeitsbereich von etwa 1 : 10. Bei sehr kleinen Helligkeiten macht sich dagegen in diesem Wellenlängenbereich eine wenn auch geringe Abnahme der Trägheit bemerkbar. Es verhalten sich also die Zellen in bezug auf die Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke im lang- und kurzwelligen Licht entgegengesetzt.

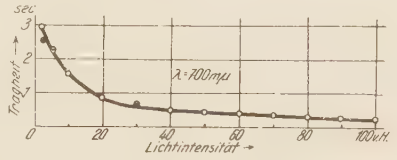


Abb. 22. Abhängigkeit der Trägheit des Photostromes von der Lichtintensität bei einer *H*-Zelle

Abb. 23. Abhängigkeit der Trägheit des Photostromes von der Lichtintensität bei einer *K*-Zelle

Wurde bei gleichbleibender Lichtenergie die beleuchtete Zellenfläche variiert, so sank im Rot mit zunehmender Lichtdichte die Trägheit, was im Einklang mit den Ergebnissen der Abb. 22 steht. Im gelben und blauen Licht dagegen nahm die Trägheit, die bei Ausleuchtung der ganzen Zellenfläche von geringer Größe war, bei Konzentrierung des Lichtes auf einem Punkt, d. h. mit zunehmender Lichtdichte etwas zu, was mit den in Abb. 23 wiedergegebenen Messungen übereinstimmt.

Unter Konstanthaltung von Lichtwellenlänge und Lichtintensität wurde schließlich der Einfluß der Temperatur auf die Zellenträgheit untersucht. Die Abb. 24 zeigt diese Abhängigkeit der Trägheit von der Temperatur für eine *H*-Zelle bei 710 und 670 mμ. Die Trägheit nimmt mit sinkender Temperatur zu. Bei etwa -50^0 erfolgt ein besonders starker Anstieg der Trägheit mit der Abkühlung der Zelle, der um so steiler ausfällt, je langwelliger das einfallende Licht ist. Auffallend ist, daß sich die Kurven, die bei fallender und steigender Temperatur gemessen wurden, unterhalb von -50^0 nicht decken.

Die Trägheit der *K*-Zellen, die in Abb. 25 in einem Beispiel dargestellt ist, besitzt in der Nähe von 0^0 ein kleines Maximum und nimmt

[14]) H. König, Helv. Phys. Acta **8** (1935), 505.

dann mit weiterer Abkühlung ab. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist die Trägheit bedeutend niedriger als bei Zimmertemperatur. Ebenso wie bei der *H*-Type liegt der mit steigender Temperatur gemessene Kurvenzug tiefer als der mit abnehmender Temperatur aufgenommene.

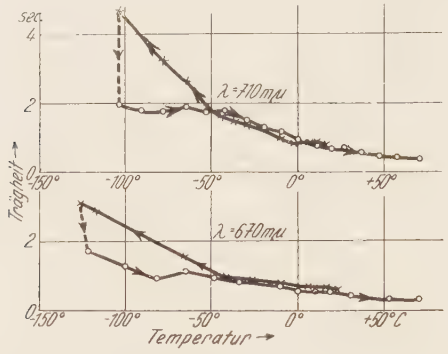


Abb. 24. Abhängigkeit der Trägheit des Photostromes von der Temperatur bei einer *H*-Zelle

Es fällt im übrigen auf, daß zwischen den Kurven, die die Abhängigkeit von der Temperatur und denen, die den Widerstand der Sperrschicht als Funktion von der Temperatur darstellen, für beide Zellentypen eine sehr große Ähnlichkeit besteht, wie ein Vergleich von Abb. 8 mit 24 und Abb. 9 mit 25 ergibt. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß hier ein gewisser Zusammenhang zwischen Sperrschichtwiderstand und Trägheit besteht, der sich allerdings zur Zeit noch nicht erklären läßt.

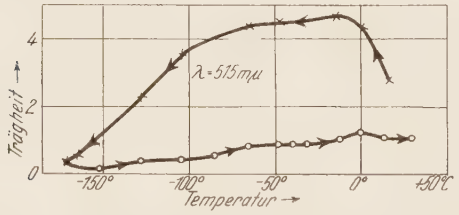
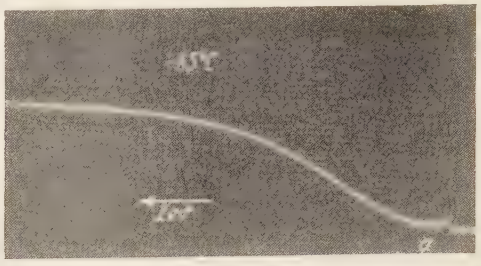


Abb. 25. Abhängigkeit der Trägheit des Photostromes von der Temperatur bei einer *K*-Zelle

Ebenso wie sich die Widerstände der Sperrschicht durch die Temperaturbehandlung besonders bei der *K*-Type von Meßreihe zu Meßreihe stark änderten, ist dies auch bei der Trägheit der Fall. Wir haben bereits auf S. 183 darauf hingewiesen, daß bei Zellen der *K*-Type die durch eine Temperaturbehandlung (Erwärmung auf 100°) in eine *H*-Type umgewandelt waren, bei Belichtung bei tiefen Temperaturen eine Widerstandsänderung auftritt, und daß der Photostrom bei dieser Belichtung mit sehr großer Trägheit einsetzt (vgl. Abb. 11). Dieser sehr träge Einsatz des Photostromes ist aber nur bei der ersten Belichtung vorhanden, bei einer zweiten Belichtung ist die Trägheit bereits wesentlich geringer. Durch die erste Belichtung ist die zur *H*-Type formierte Zelle wieder in eine *K*-Type zurückverwandelt worden. Die beiden folgenden Aufnahmen zeigen nochmals diese Veränderung der Trägheit bei tiefen Temperaturen durch eine Belichtung der Zelle. Die Aufnahme Abb. 26a ist an einer



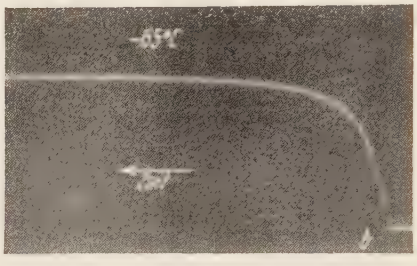


Abb. 26. Trägheit des Photostromes einer *K*-Zelle
a) bei erstmaliger Belichtung,
b) bei nochmaliger Belichtung nach 2 Sek.

K-Zelle bei -65^0 gemacht. Es dauert fast 15 Sek., bis der Strom seinen Endwert erreicht hat. Dabei erkennt man deutlich, daß der Photostrom zunächst fast momentan einsetzt, danach wieder etwas zurückgeht und dann langsam seinem Endwert zustrebt. Wurde dieselbe Zelle bei

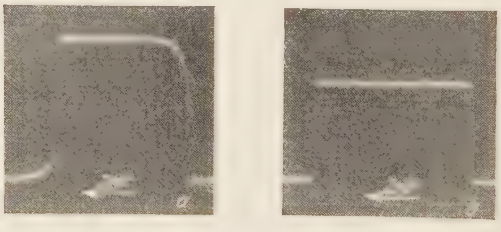


Abb. 27. Trägheit des Photostromes bei Ein- und Ausschaltung der Belichtung für zwei Zellen mit verschieden großer Trägheit

gleicher Temperatur nach 2 Sek. nochmals belichtet, so ist die gesamte Trägheit auf etwa 3,6 Sek. zurückgegangen, wie man aus der Abb. 26b erkennt, und es fehlt der Rückgang des Photostromes nach dem ersten sehr raschen Anstieg.

Sämtliche experimentellen Untersuchungen der Trägheitserscheinungen an Selenphotoelementen wurden bisher nur beim plötzlichen Einschalten der Belichtung angestellt. Beim Ausschalten der Beleuchtung ergaben sich ähnliche Trägheitseffekte. Der Photostrom erreicht nicht sofort den Wert Null, sondern sinkt zunächst rasch ab, um dann allmählich dem Nullwert zuzustreben. Der zeitliche Verlauf der Stromkurve ist abgesehen von der Richtung annähernd der gleiche wie beim Einsetzen der Belichtung. Die Abb. 27 gibt hierfür ein Beispiel. In der Aufnahme a handelt es sich um eine *H*-Zelle mit einer Trägheit von 1,5 Sek. Die Aufnahme b zeigt im Gegensatz dazu den Fall der sehr geringen Trägheit von nur 0,2 Sek. einer *K*-Zelle bei sehr hoher Lichtdichte.

Zusammenfassung

Werden Selenphotoelemente unter Kurzschluß längere Zeit einer intensiven Belichtung ausgesetzt, so tritt eine Alterung der Zellen ein, die sich in einem Ansteigen der Photo-EMK um rund 10—20 v. H. bemerkbar macht; bei den Zellen mit hohem Eigenwiderstand (*H*-Type) ist diese Zunahme der EMK etwas stärker ausgeprägt als bei den Zellen mit kleinerem Innenwiderstand (*K*-Type). Der Kurzschluß-Photostrom nimmt gleichzeitig bis zu den hier angewandten Lichtstärken von maximal 4500 Lux nur um 2—4 v. H. zu. Dies bedeutet, daß durch die Alterung eine Zunahme des Innenwiderstandes der Zellen eintritt. Für das praktische Arbeiten mit Photoelementen empfiehlt sich daher die Anwendung der Kurzschlußstrommessung.

In dem Temperaturbereich zwischen -180^0 und $+100^0$ hat die Photo-EMK der *K*- bzw. der *H*-Type bei -50^0 bzw. -25^0 ein Maximum. Der Kurzschluß-Photostrom steigt bei beiden Zellentypen mit wachsender Temperatur. In dem für praktische Zwecke in Betracht kommenden Temperaturbereich von -20^0 bis $+30^0$ beträgt der Temperaturkoeffizient für die Photo-EMK: $-0{,}003$ und für den Photostrom: $+0{,}001$. Die Veränderung der Widerstände der Sperrschicht in Sperr- und Flußrichtung wird in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Für die beiden Zellentypen ergeben sich charakteristische Unterschiede; eine *K*-Zelle läßt sich durch Erwärmung auf 100^0 in eine *H*-Zelle überführen. Dieser Zustand ist aber nur in der Dunkelheit stabil und läßt sich durch eine kurzzeitige Belichtung wieder aufheben.

Wird bei gleicher Gesamtintensität des auf die Zelle fallenden Lichtes die Größe der belichteten Zellenoberfläche verändert, so ändern sich Photostrom und Photo-EMK. Im allgemeinen tritt eine Abnahme des Photoeffektes beim Übergang von ganzer belichteter Oberfläche zu punktförmiger Belichtung ein. Diese Erscheinung ist aber abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes und bei den beiden untersuchten Zellentypen verschieden. Bei der *K*-Type ergibt sich im kurzwelligen Licht sogar eine Zunahme des Photoeffektes bei Änderung der belichteten Zellenoberfläche im oben angegebenen Sinne.

Als letzter Punkt wird die Trägheit, d. h. der zeitliche Verlauf des Photostromes bei plötzlich einsetzender Belichtung bei diesen Selenphotoelementen untersucht und zwar in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Intensität des zur Beleuchtung benutzten Lichtes sowie in Abhängigkeit von Temperatur und Größe der belichteten Oberfläche. Auch hier ergeben sich für beide Zellenformen charakteristische Unterschiede.

Die einzelnen Vorgänge sind durchweg von sehr komplizierter Natur, so daß in vielen Fällen eine eindeutige Erklärung noch nicht gegeben werden kann.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1934/36 im Physikalischen Institut der Universität Breslau ausgeführt. Dem Direktor Prof. Dr. Cl. Schaefer sind wir für die Überlassung der Institutsmittel zu großem Dank verpflichtet. Besonderer Dank gebührt der Süddeutschen Apparatefabrik in Nürnberg, die uns die Selenphotoelemente für diese Untersuchungen freundlicherweise zur Verfügung stellte.

(Eingegangen am 26. Mai 1937)

Lebenslauf.

Am 26. Mai 1911 wurde ich, Rudolf Pelz, als Sohn des Vermessungstechnikers Richard Pelz und seiner Ehefrau Gabriele, geb. Bittner in Kratzkau, Kreis Schweidnitz, geboren. Ich bin arischer Abstammung, deutscher Staatsangehörigkeit und katholischen Bekenntnisses. Nach Besuch der Volksschule trat ich Ostern 1921 in die Oberrealschule zu Schweidnitz ein und legte dort Ostern 1930 die Reifeprüfung ab. Danach arbeitete ich ein halbes Jahr als Feinmechaniker-Volontär in den Leitz-Werken in Wetzlar und begann im Wintersemester 1930/31 an der Breslauer Universität mit dem Studium von Physik, Chemie und Mathematik. Vom Sommersemester 1934 ab arbeitete ich im Physikalischen Institut der Universität Breslau an der vorliegenden Dissertation.

Meinen akademischen Lehrern Arndt, Bergmann, Biltz, Hoheisel, Kohn, Ludloff, J. Meyer, Rademacher, Radon, Reiche, Rothe, Schaefer, Senftleben, Sternberg, Steubing möchte ich an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Bergmann, der mir die Anregung zu vorliegender Arbeit gab und durch seine stete Anteilnahme die Ausführung derselben sehr gefördert hat.

Ferner möchte ich dem Direktor des Physikalischen Instituts der Universität Breslau, Herrn Prof. Dr. Cl. Schaefer, der mir die Mittel seines Instituts in wohlwollender Weise zur Verfügung stellte, aufrichtig danken.

Der SAF in Nürnberg, welche die untersuchten Photoelemente zur Verfügung stellte, sei an dieser Stelle ebenfalls gedankt.